

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-203532

(43)Date of publication of application : 18.07.2003

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

H01B 12/04

(21)Application number : 2001-401426

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001

(72)Inventor : YUMURA HIROYASU

KATO TAKESHI

KANEKO TETSUYUKI

## (54) MANUFACTURING METHOD OF SUPERCONDUCTING WIRE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a superconducting wire which improves critical current density.

SOLUTION: This method includes a step of filling precursor powder of a superconducting phase in a metal pipe, and applying at least one process of plastic forming and heat treatment to the metal pipe to obtain the wire, and a low oxygen heat treatment step in which the wire is heated at a temperature lower than the above heat treatment temperature and in an atmosphere of oxygen lower than air.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.06.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-203532  
(P2003-203532A)

(43) 公開日 平成15年7月18日 (2003. 7. 18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許出願公開番号
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00	5 6 5 D 5 G 3 2 1
12/04	Z A A	12/04	Z A A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-401426 (P2001-401426)

(22) 出願日 平成13年12月28日 (2001. 12. 28)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 湯村 洋康

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 加藤 武志

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100100147

弁理士 山野 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超電導線材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 臨界電流密度を向上させることができる超電導線材の製造方法を提供する。

【解決手段】 超電導相の原料粉末を金属パイプに充填し、この金属パイプに少なくとも1回の塑性加工および熱処理を施して線材を得る工程と、前記熱処理温度よりも低い温度で、かつ大気よりも低酸素雰囲気にて前記線材を加熱する低酸素熱処理工程とを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超電導相を含む原料粉末を金属パイプに充填し、この金属パイプに少なくとも1回の塑性加工および熱処理を施して線材を得る工程と、前記熱処理温度よりも低い温度で、かつ大気よりも低酸素雰囲気にて前記線材を加熱する低酸素熱処理工程とを含むことを特徴とする超電導線材の製造方法。

【請求項2】 前記低酸素熱処理工程における処理温度が750℃以上815℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項3】 前記低酸素熱処理工程における処理温度が780℃以上であることを特徴とする請求項2に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項4】 前記低酸素熱処理工程における処理時間が150時間以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。

【請求項5】 前記低酸素熱処理工程における処理時間が50時間以上であることを特徴とする請求項4に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項6】 前記低酸素熱処理を施す前の線材は、Bi2223相を含む超電導フィラメントが金属中に複数本配置され、このフィラメント中のBi2223相の生成割合が92%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。

【請求項7】 前記フィラメント中のBi2223相の生成割合が90%未満であることを特徴とする請求項6に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項8】 前記低酸素熱処理を施す前の線材は、大気と同等の酸素を含む雰囲気中で2回以上の熱処理を施して得られることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の超電導線材の製造方法。

【請求項9】 Bi2223相の生成割合が92%以下であるように加工された線材に、大気よりも低酸素雰囲気にて、750℃以上815℃以下の温度で、150時間以下の熱処理を施すことを特徴とする超電導線材の製造方法。

【請求項10】 金属シース中に複数本の超電導フィラメントを有するテープ状超電導線材を枠材に巻回してまたは沿わせて超電導導体を構成する超電導線材の使用

方法であって、前記超電導導体を構成する前又は構成した後に、前記超電導線材を大気よりも低酸素雰囲気にて熱処理する工程を含むことを特徴とする超電導線材の使用

方法。【請求項11】 低酸素雰囲気にて熱処理する前の超電導線材は、Bi2223相の生成割合が92%以下であることを特徴とする請求項10に記載の超電導線材の使用

方法。【請求項12】 金属シース中に複数本の超電導フィラメントを有するテープ状超電導線材を枠材に巻回してまたは沿わせて超電導導体を構成する超電導機器の製造方法であって、

前記超電導導体を構成する前又は構成した後に、前記超電導線材を大気よりも低酸素雰囲気にて熱処理する工程を含むことを特徴とする超電導機器の製造方法。

【請求項13】 低酸素雰囲気にて熱処理する前の超電導線材は、Bi2223相の生成割合が92%以下であることを特徴とする請求項12に記載の超電導機器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超電導線材の製造方法と、超電導線材の使用

方法ならびに超電導機器の製造方法に関するものである。特に、臨界電流密度(Jc)を向上できる超電導線材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】バイダイインチューブ法によりBi2223相などの酸化物超電導体を長尺のテープ状線材に形成する技術が知られている。この方法は、まず超電導相の原料粉末を金属パイプに充填する。次に、この金属パイプを伸線加工してクラッド線とする。複数のクラッド線を束ねて再度金属パイプに挿入し、伸線加工して多芯線とする。この多芯線を圧延加工して、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ線材とする。テープ線材に一次熱処理を施して目的の超電導相を生成させる。続いて、このテープ線材を再度圧延してから二次熱処理を施して、超電導相の結晶粒同士を接合させる。これら2回の塑性加工と熱処理は、1回しか行わない場合もあるが、一般に大気雰囲気下にて行われる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の超電導線材では、超電導コイルやケーブルなどの用途に適用する場合は、さらに高いJcが求められており、数%でもJcを向上することが重要かつ困難な課題であった。

【0004】高温超電導線材は、酸化物セラミックスであるため、そのJcは原料粉末、フィラメント配置、加工プロセス、圧延条件、熱処理条件など、全ての製造条件の影響を受ける。そのため、さらに高いJcを実現するには、これらの各製造条件を最適化する必要がある。

【0005】超電導線材のJcの向上には、①フィラメント内のBi2223相の割合を向上させる(単相化)、②Bi2223相の結晶粒の配向性を向上させる、③Bi2223の結晶粒同士の接合度を向上させることが効果的と考えられる。

【0006】Bi2223相の単相化には、未反応相をなくし、異相生成を抑制する必要がある。また、結晶粒の配向性向上、接合度向上のためには、Bi2223相の結晶粒を強固に接合させることが重要となる。

【0007】ところが、従来の大気雰囲気下における2回の熱処理では異相が残り、前述したJcの向上条件を満足することができなかった。

【0008】従って、本発明の主目的は、Jcを向上させることができる超電導線材の製造方法を提供することに

ある。

【0009】また、本発明の他の目的は、 $J_c$ を向上させることができる超電導線材の使用法を提供することにある。

【0010】さらに、本発明の別の目的は、 $J_c$ を向上させて超電導線材の特性を向上し、それに伴って超電導機器の性能を向上できる超電導機器の使用法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、超電導線材に低酸素雰囲気での熱処理を施すことで上記の目的を達成する。

【0012】すなわち、本発明超電導線材の製造方法は、超電導相の原料粉末を金属パイプに充填し、この金属パイプに少なくとも1回の塑性加工および熱処理を施して線材を得る工程と、前記熱処理温度よりも低い温度で、かつ大気よりも低酸素雰囲気にて前記線材を加熱する低酸素熱処理工程とを含むことを特徴とする。

【0013】低酸素熱処理前の熱処理において、目的とする超電導相の生成が不完全で異相が含まれていたものが、低酸素熱処理により異相が分解され、さらに目的の超電導相が生成して、その割合が増加すると考えられる。また、低酸素熱処理により、結晶粒同士の接合が強化され、さらにはフィラメントのマイクロクラックが修復される。これらの相乗効果により、超電導線材の $J_c$ が向上されるものと推測される。

【0014】以下、本発明をより詳しく説明する。

【超電導線材の製造方法】通常、超電導線材の製造工程は、「原料粉末の調整→原料粉末の金属パイプへの充填→塑性加工→熱処理」により行われる。より詳しくは、「塑性加工」に「クラッド線の作製→多芯線の作製→テープ線材の加工」が含まれる。さらに、塑性加工と熱処理が各々2回行われる場合もある。例えば、上記の「塑性加工→熱処理」の代わりに「一次塑性加工→一次熱処理→二次塑性加工→二次熱処理」を行ってテープ状の超電導線材を得る。

【0015】（原料粉末と金属パイプ）原料粉末には、最終的に77K以上の臨界温度を持ちうる超電導相が得られるように配合した粉末が好適である。この原料粉末には、複合酸化物を所定の組成比となるように混合した粉末のみならず、その混合粉末を焼結し、これを粉砕した粉末も含まれる。

【0016】例えば、最終的にBi2223系超電導線材を得る場合、出発原料には $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ を用いる。これら粉末を700～870℃、10～40時間、大気雰囲気又は減圧雰囲気下にて少なくとも1回焼結する。このような焼結により、Bi2223相よりもBi2212相が主体となった原料粉末を得ることができる。

【0017】具体的な組成比は、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$ で $a+b:c:d:e=1.7\sim2.8:1.7\sim2.5:1.7\sim2.8:3$ を満た

すものが好ましい。中でもBiまたは $\text{Bi}+\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:2:3$ を中心とする組成が好適である。特に、Biは1.8付近、Pbは0.3～0.4、Srは2付近、Caは2.2付近、Cuは3.0付近が望ましい。

【0018】金属パイプに充填する粉末は、最大粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、平均粒径が $1.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このような微粉末を用いることで、高温超電導相を生成しやすくなる。

【0019】金属パイプの材料としては、Ag、Cu、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osより選択される金属またはこれらの金属をベースとする合金が好ましい。特に、酸化物超電導体との反応性や加工性からAgまたはAg合金が好ましい。

【0020】（塑性加工）塑性加工には、種々の減面加工が含まれ、その具体例としては、伸線加工、圧延加工、プレス加工、スウェージなどが挙げられる。

【0021】塑性加工を一度しか行わない場合、塑性加工の具体的内容としては、①原料粉末を充填した金属パイプを減面加工してクラッド線を作製すること、②クラッド線を束ねて挿入した金属パイプを減面加工して多芯線を製造すること、③多芯線をテープ状に加工することが含まれる。多芯線からテープ線材に加工するのは、最終的に形成される超電導体の結晶の向きを描えるためである。一般に、酸化物系の超電導体は結晶の方向により流すことができる電流密度に大きな違いがあり、結晶方向を描えることでより大きな電流密度を得ることができる。

【0022】塑性加工を2度行う場合、一次塑性加工には前述したクラッド線の作製、多芯線の作製、テープ線材の加工が含まれる。一次塑性加工における減面率は20%以上95%未満、より好ましくは80%以上90%以下であることが望ましい。二次塑性加工では、テープ線材をさらに再圧延することが挙げられる。この再圧延加工は、一次熱処理による反応で形成された空隙を押し潰し、後に行う二次熱処理で超電導体の結晶同士を強固に結合させるために行われる。二次塑性加工における減面率は10%以上が好ましく、さらに好ましくは20%以上30%以下程度である。

【0023】（熱処理）熱処理は、代表的には一次熱処理と二次熱処理の2回行われる。一次熱処理は、主としてBi2223相などの超電導相を生成させることを目的として行われる。二次熱処理は、主としてBi2223相などの結晶粒同士を強固に結合させるために行う。

【0024】処理温度は、一次熱処理・二次熱処理共に815℃超860℃以下とすることが好ましい。より好ましくは830℃～850℃程度である。特に、一次熱処理を840℃以上850℃以下とし、二次熱処理を830℃以上840℃以下とすることが好適である。さらに、二次熱処理を上記温度内の異なる温度で多段階（特に2段階）に行っても良い。

【0025】処理時間は、一次熱処理・二次熱処理共に50時間以上250時間以下とすることが好ましい。特に、二次熱処理を100時間以上とすることが好適である。

【0026】雰囲気は、一次熱処理・二次熱処理共に大気雰囲気にて行えば良い。より好ましくは、大気と同成分からなる気流中で熱処理を施すことである。その際、熱処理雰囲気における水分の含有率を低下させることが好ましい。

【0027】（低酸素熱処理前の線材）低酸素熱処理前の線材としては、Bi2223相を含む超電導フィラメントが金属中に複数本配置され、このフィラメント中のBi2223相の生成割合が92%以下であることが好ましい。より好ましくは90%未満とする。

【0028】後述する試験から明らかなように、低酸素熱処理前の線材において、フィラメントのBi2223相の割合が高いサンプルよりも低いサンプルの方が低酸素熱処理後のI<sub>c</sub>向上率が大きいことがわかった。このことから、低酸素熱処理前の線材には、ある程度の未反応相が必要と考えられ、フィラメント中のBi2223相の生成割合を92%以下、好ましくは90%未満と規定した。未反応相の存在により、低酸素熱処理時に未反応相が反応し、Bi2223相の割合がアップし、結晶粒の接合が強化され、マイクロクラックの修復が可能になると考えられる。

【0029】ただし、Bi2223相の生成割合の下限は70%以上が好ましい。この下限値を下回ると、低酸素熱処理でもBi2223相を十分に生成することが難しく、J<sub>c</sub>の向上効果が低減するからである。

【0030】（低酸素熱処理）この低酸素熱処理は、前述した熱処理（一次熱処理および二次熱処理）温度よりも低い温度で行う。すなわち、好ましくは750℃以上815℃以下、さらに好ましくは780℃以上810℃以下で熱処理する。また、低酸素熱処理時間は、好ましくは50時間以上150時間以下、さらに好ましくは80時間以上110時間以下とする。処理温度又は処理時間の上限値を超えると、Bi2223相が分解するものと予想される。ただし、処理時間は、50時間を下回っても効果があると推測される。さらに、熱処理雰囲気は大気よりも低酸素の雰囲気とする。より具体的には、酸素濃度：15体積%以下、より好ましくは10体積%以下の雰囲気にて行うことが好ましい。酸素濃度の下限は3体積%程度である。

【0031】〔超電導線材の使用法・超電導機器の製造方法〕次に、本発明超電導線材の使用法は、金属シース中に複数本の超電導フィラメントを有するテープ状超電導線材を枠材に巻回してまたは沿わせて超電導導体を構成する超電導線材の使用法であって、前記超電導線材を低酸素雰囲気にて熱処理する工程を含むことを特徴とする。

【0032】さらに、本発明超電導機器の製造方法は、金属シース中に複数本の超電導フィラメントを有するテープ状超電導線材を枠材に巻回してまたは沿わせて超電

導体を構成する超電導機器の製造方法であって、前記超電導線材を低酸素雰囲気にて熱処理する工程を含むことを特徴とする。

【0033】前述したように、超電導線材を低酸素雰囲気での熱処理を施すことにより、J<sub>c</sub>の向上が見られる。そこで、超電導線材を使用する際、超電導線材に低酸素雰囲気での熱処理を施せば、従来の製造方法で製造された線材であっても超電導特性が改善され、より高性能の機器を得ることができる。低酸素雰囲気での熱処理は、超電導導体を構成する前でも後でも構わない。特に、超電導導体を構成する前に行うことが好ましい。ここでの低酸素雰囲気の熱処理は、既に述べた「低酸素熱処理」と同一の条件で行えば良い。

【0034】

〔発明の実施の形態〕以下、本発明の実施の形態を説明する。低酸素熱処理を施した超電導線材を作製し、低酸素熱処理前後の臨界電流値（I<sub>c</sub>）を比較した。

【0035】＜実験の概要＞「原料粉末の調整—原料粉末の金属パイプへの充填—一次塑性加工—一次熱処理（大気中）—二次塑性加工—二次熱処理（大気中）」の製造工程により得られたBi2223テープ線材に低酸素熱処理を施す。そして、低酸素熱処理を施す前後でI<sub>c</sub>がアップすることを確認する。

【0036】＜サンプル＞二次熱処理までの段階におけるBi2223テープ線材のサイズと外部磁場を印加しない状態での77KにおけるI<sub>c</sub>およびJ<sub>c</sub>は次の通りである。

①線材A：サイズ…巾3.9mm×厚0.24mm：I<sub>c</sub>=95A（J<sub>c</sub>=28.5kA/cm<sup>2</sup>）

②線材B：サイズ…巾3.7mm×厚0.20mm：I<sub>c</sub>=79A（J<sub>c</sub>=28kA/cm<sup>2</sup>）

③線材C：サイズ…巾3.5mm×厚0.20mm：I<sub>c</sub>=77A（J<sub>c</sub>=29kA/cm<sup>2</sup>）

④線材D：サイズ…巾4.1mm×厚0.22mm：I<sub>c</sub>=95A（J<sub>c</sub>=28kA/cm<sup>2</sup>）

【0037】また、二次熱処理までの段階における超電導フィラメント内のBi2223相の割合をSEM（Scanning Electron Microscope）観察により調査した。この割合は、1000倍のSEM写真（5視野）において、フィラメント内のBi2223相とその他の相の面積を求め、Bi2223相の面積比率により求めた。

①線材A：Bi2223相の割合…89%

②線材B：Bi2223相の割合…85%

③線材C：Bi2223相の割合…92%

④線材D：Bi2223相の割合…88%

【0038】線材A～Dは次のようにして作製した。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuOの各粉末を1.81：0.40：1.98：2.20：3.01の割合で混合する。混合粉末を大気中にて700℃×8時間、800℃×10時間、133Pa（1Torr）の減圧雰囲気において760℃×8時間の熱処理を順次行う。各熱処理後にはそれぞれ粉砕を行う。このようにして得ら

れた粉末をさらに845°C×12時間の熱処理して原料粉末を調整する。この原料粉末を外径25mm、内径22mmの銀パイプに充填し、直径2.4mmまで伸線してクラッド線を作製する。クラッド線を61本束ねて外径25mm、内径22mmの銀パイプに挿入し、これを直径1.5mmにまで伸線して多芯線を得る。この多芯線を圧延し、テープ状線材に加工する。得られたテープ状線材に大気雰囲気にて840°C～850°C×50時間の一次熱処理を施す。一次熱処理後のテープ状線材を上記サイズになるように再圧延する。そして、再圧延後のテープ状線材に大気雰囲気にて840°C～850°C×50時間～150時間の二次熱処理を施す。

【0039】(実験1)線材Aを用いて、時間を一定とし温度を変えた以下の条件の低酸素熱処理を施し、処理後の超電導線材について外部磁場を印加しない状態での77KにおけるIcを調べた。

【0040】〔低酸素熱処理条件〕

雰囲気：低酸素分圧雰囲気 (N<sub>2</sub>: 92体積%, O<sub>2</sub>: 8体積%)

\* %)

温度 : 780～835°C

時間 : 50時間

【0041】〔結果〕低酸素熱処理条件と同熱処理後のIcならびにIc比を表1に示し、低酸素熱処理後の温度とIcの関係を図1のグラフに示す。表1のIc比は、「低酸素熱処理後の線材の最大Ic/二次熱処理後の線材の平均Ic」で示している。表1および図1から明らかなように、780°Cから815°Cの温度範囲においてIcの向上が認められた。この結果、低酸素熱処理温度範囲としては、780°Cから815°Cが好ましいことが判明した。なお、今回の実験では780°Cを低酸素熱処理の下限としたが、Bi2223相の生成と酸素濃度との関係に関する知見から概ね750°C程度まで効果があると考えられる。

【0042】

〔表1〕

線材 No.	Bi2223 の割合 (フィラメント内部)	低酸素熱処理条件		77K	
		雰囲気	温度×時間	Ic (A)	Ic 比 (%)
線材 A	89%	低 O <sub>2</sub> (8%)	780°C×50h	97	103
		低 O <sub>2</sub> (8%)	790°C×50h	100	105
		低 O <sub>2</sub> (8%)	800°C×50h	100	105
		低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×50h	97	102
		低 O <sub>2</sub> (8%)	815°C×50h	96	101
		低 O <sub>2</sub> (8%)	825°C×50h	89	73
		低 O <sub>2</sub> (8%)	835°C×50h	24	25

【0043】(実験2)線材Aを用いて、温度を一定とし時間を変えた以下の条件の低酸素熱処理を施し、処理後の超電導線材について外部磁場を印加しない状態での77KにおけるIcを調べた。

【0044】〔低酸素熱処理条件〕

雰囲気：低酸素分圧雰囲気 (N<sub>2</sub>: 92体積%, O<sub>2</sub>: 8体積%)

温度 : 810°C

時間 : 50～200時間

【0045】〔結果〕低酸素熱処理条件と同熱処理後のIcならびにIc比を表2に示し、低酸素熱処理後の温度とIc

の関係を図2のグラフに示す。表2のIc比は、「低酸素熱処理後の線材の最大Ic/二次熱処理後の線材の平均Ic」で示している。表2および図2から明らかなように、50から150時間の熱処理時間範囲においてIcの向上が認められた。この結果、低酸素熱処理時間としては、150時間以内が好ましいことが明らかとなった。50時間未満については試みていないが、さらに短時間でもある程度の効果は認められると考えられる。

【0046】

〔表2〕

線材 No.	Bi2223 の割合 (フィラメント内部)	低酸素熱処理条件		77K	
		雰囲気	温度×時間	Ic (A)	Ic 比 (%)
線材 A	89%	低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×50h	96	101
		低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×65h	97	102
		低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×85h	98	103
		低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×110h	98	103
		低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×150h	95	100
		低 O <sub>2</sub> (8%)	810°C×200h	70	74

【0047】(実験3)線材B、C、Dについて、以下の条件で低酸素熱処理を施し、処理後の超電導線材について外部磁場を印加しない状態での77KにおけるIcと、リニアモータ用超電導コイルの使用条件下(20K・3T)におけるIcならびに線材全断面積当りの実効臨界電流密度Je

を調べた。

【0048】〔低酸素熱処理条件〕

焼結雰囲気：低酸素分圧雰囲気 (N<sub>2</sub>: 92体積%, O<sub>2</sub>: 8体積%)

焼結温度 : 720～825°C

焼結時間 : 50~80時間

\* 最大 $I_c$ /二次熱処理後の線材の平均 $I_c$ で示している。

【0049】低酸素熱処理条件、77Kの $I_c$ 、 $I_c$ 比、20K・3Tの $I_c$ 、 $J_e$ および $\alpha$ ：77Kから20K・3Tへの $I_c$ アップ率を表3に示す。表3の $I_c$ 比は、「低酸素熱処理後の線材の\*

【0050】

【表3】

線材 No	Bi2223の割合 (フィラメント内部)	低酸素熱処理条件		77K		20K-3T		
		雰囲気	温度×時間	$I_c$ (A)	$I_c$ 比 (%)	$I_c$ (A)	$J_e$ (kA/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$ (20K/77K)
線材 B	85%	低 $O_2$ (8%)	720℃×50h	73	93			
		低 $O_2$ (8%)	790℃×50h→710℃×30h	85	108			
		低 $O_2$ (8%)	795℃×60h→745℃×60h	85	108			
		低 $O_2$ (8%)	800℃×60h	89	113	200	27.7	2.25
線材 C	92%	低 $O_2$ (8%)	800℃×75h	79	103			
		低 $O_2$ (8%)	825℃×25h→800℃×50h	76	99			
線材 D	88%	低 $O_2$ (8%)	800℃×50h	105	111	223	25.7	2.12
		低 $O_2$ (8%)	805℃×50h	104	109			
		低 $O_2$ (8%)	810℃×50h	98	104			
		低 $O_2$ (8%)	805℃×80h	105	111			
		低 $O_2$ (8%)	800℃×80h	106	111			
		低 $O_2$ (8%)	810℃×80h	104	110			
		低 $O_2$ (8%)	815℃×80h	103	108			

【0051】〔77Kにおける結果〕表3から明らかなように、790~815℃の温度領域で $I_c$ の向上が確認された。線材Bについては、79Aから最大89Aへ向上し、線材Cについては、77Aから最大79Aへ向上し、線材Dについては95Aから最大106Aへ向上している。

【0052】〔20K・3Tにおける結果〕線材Bについては、167Aから200Aへ $I_c$ が向上している。77Kから20K・3Tへの $I_c$ アップ率( $\alpha$ )は、低酸素熱処理前の2.12から2.25へ向上した。

【0053】線材Dについては、171Aから223Aへ $I_c$ が向上している。77Kから20K・3Tへの $I_c$ アップ率( $\alpha$ )は、低酸素熱処理前の1.80から2.12へ向上した。

【0054】この実験結果より、低酸素熱処理、すなわち三次熱処理を施すことで77Kにおける $I_c$ が向上し、さらには冷凍機冷却で使用するリニアモータ用超電導コイルの使用条件である20K・3Tにおいても、著しく $I_c$ が向上することを確認できた。これは、大気雰囲気中で焼結すると、Pb系酸化物が分解しにくくPb系酸化物が超電導フィラメント内部に残るが、低酸素雰囲気下ではPb系酸化物が分解し、Bi2223相がより多く生成するためと考えられる。

【0055】また、低酸素熱処理後の $I_c$ アップ率は、低酸素熱処理前のBi2223相の割合が90%よりも小さい線材B、Dで顕著であり、同割合が92%と大きい線材Cはアップ率が比較的小さい結果が得られた。この結果より、低酸素熱処理をする前の線材のBi2223相の生成割合が92%以下で効果があることが確認でき、さらに90%未満であることが、 $I_c$ アップ率の観点から好ましいことが判明した。

【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明超電導線材の製造方法によれば、低酸素雰囲気での熱処理を施すことにより、超電導線材の臨界電流を向上できる。

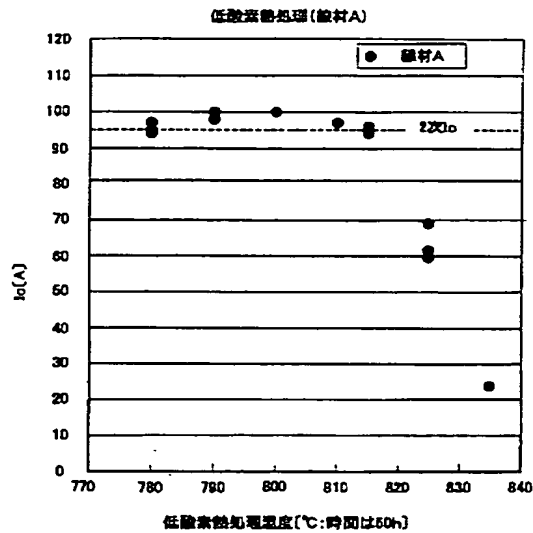
【0057】従って、市販の超電導線材に対しても低酸素雰囲気での熱処理を施すことで、超電導線材の特性を向上し、さらには超電導線材を利用する機器の性能を向上させることも期待できる。

【図面の簡単な説明】

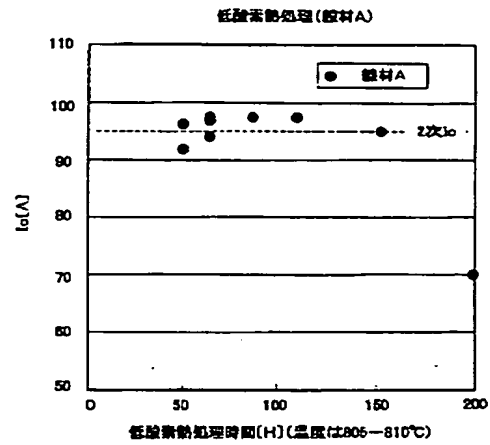
【図1】低酸素熱処理温度と $I_c$ との関係を示すグラフである。

【図2】低酸素熱処理時間と $I_c$ との関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 兼子 哲幸  
 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
 気工業株式会社大阪製作所内

Fターム(参考) 5G321 AA05 AA06 BA02 CA18 DA02  
 DA03 DB18 DB46 DB47